

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 D01F 9/14	A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日	WO00/17426 2000年3月30日(30.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05145	(22) 国際出願日 1999年9月21日(21.09.99)	(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, FR, GB)	
(30) 優先権データ 特願平10/284757	1998年9月22日(22.09.98)	JP	添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ペトカ(PETOCA, LTD.)(JP/JP) 〒102-8542 東京都千代田区紀尾井町3番6号 Tokyo, (JP)	(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 前田崇志(MAEDA, Takashi)(JP/JP) 河淵祐二(KAWABUCHI, Yuji)(JP/JP) 芳賀隆宏(HAGA, Takahiro)(JP/JP) 細坪富守(HOSOTSUBO, Tomiji)(JP/JP) 〒314-0198 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会社 ペトカ内 Ibaraki, (JP)		
(74) 代理人 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)			

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MESOPHASE PITCH ACTIVE CARBON FIBER, MESOPHASE PITCH ACTIVE CARBON FIBER, ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称 メソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法、メソフェーズピッチ系活性炭素繊維及び電気二重層キャパシタ

(57) Abstract

A method for producing a mesophase pitch active carbon fiber comprises carbonizing a mesophase pitch non-fusible fiber at a temperature from 600 °C to 900 °C, alkali-activating the fiber, immersing the thus obtained mesophase pitch active carbon fiber in an electrolyte, applying a voltage gradually increasing over 2.5 V at a constant current density to the immersed fiber so as to perform a charging/discharging processing by charging the fiber to form an electric double layer at the interface between the surface of the fiber and the electrolyte, and discharging the fiber at a constant current density. An active carbon fiber produced by such a method and an electric double-layer capacitor having an electrode comprising the active carbon fiber are also disclosed.

(57)要約

メソフェーズピッチ系不融化纖維を600℃以上900℃以下の温度で炭化し、アルカリ賦活して得られたメソフェーズピッチ系活性炭素纖維を電解液に浸漬し、該活性炭素纖維に定電流密度で2.5Vを超えるまで徐々に増加する電圧を印加することにより、活性炭素纖維表面と電解液との界面に電気二重層を形成させて充電した後、定電流密度で放電させる充放電処理を施すメソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造方法、この方法で製造し得る活性炭素纖維およびこの活性炭素纖維を用いた電極を備えた電気二重層キャパシタ。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードン
AM	アルメニア	ES	スペイン	L1	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	スワジラント
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TJ	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TM	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	マリ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	モーリタニア	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	モーリシャス	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	モーリタニア	VN	ヴィエトナム
CN	中国	IS	イスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴースラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

メソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造方法、
メソフェーズピッチ系活性炭素纖維及び電気二重層キャパシタ

発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、電気二重層キャパシタの電極用材料に適したメソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造に関する。さらに詳しくは、本発明は、電極材として用いた場合に、大きな単位重量および単位体積当たりの充放電容量が実現できる活性炭素纖維の製造方法、その活性炭素纖維、その活性炭素纖維を用いた電極を備える電気二重層キャパシタに関する。

(従来の技術的背景)

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの新しい電子機器が次々に出現し、これら商品の小型軽量化、携帯化などの開発競争から、そこに内蔵される I C メモリやマイコンなども小型高性能化が進んでいる。

ところが、このような I C メモリなどの素子やマイコンは、電力瞬断時に対して電子機器のメモリ消却や機能停止など誤作動する恐れがある。

実際、コンピューター機器は、適切な対策を講じなければ 10 ~

20%のわずかな電圧低下であっても、0.003～0.02秒続くだけで機能停止やメモリー喪失などが起こり、電子機器の機能が麻痺してしまう。

この対策として、Ni-Cd電池やアルミ電解コンデンサがバッカアップ電源に用いられてきた。しかし、これらの電源は使用温度範囲、充放電のサイクル回数、容量、急速充放電性およびコストなどの点で充分なものではなかった。

この市場ニーズに応え開発されたものが電気二重層キャパシタである。

当初は活性炭が電極材として用いられてきたが、最近、より高比表面積を有する活性炭素繊維を用いた電気二重層キャパシタが注目されるようになってきている。

さらに従来の小電力分野から電気自動車用バッテリーの補助電源等の大容量分野への応用が考えられ、一部、減速時の回生運動エネルギーをキャパシタに充電し、加速時に逆に放電してエンジンの出力の補助をさせるという目的でキャパシタを搭載した乗用車が参考出品の段階に来ている。

電気二重層の研究の歴史は古く1879年のHelmholtzに遡ることができる。一般に、異なる二層が接触すると、界面に正、負の電荷が短距離を隔てて配列する。この界面にできた電荷分布を電気二重層と呼ぶ。

電気二重層キャパシタはこの電気二重層に電圧を加えて電荷を蓄積するものである。しかし、実用化には長時間を要し、ようやく1980年代の初めになって、この原理を用いたファラッド単位の大

容量コンデンサの出現をみた。

電気二重層キャパシタは、電極表面と電解液との界面に形成される電気二重層を利用した大容量のコンデンサーであり、充放電に通常の二次電池の様な化学反応を伴わない。このために、二次電池と比較し内部抵抗が格段に低く大電流放電が可能である。さらに、充放電回数の制限が無いという特徴も有している。

しかし、電気二重層キャパシタの最大の問題点は二次電池に比べてエネルギー密度が低いという点であって、この点を改良すべく現在各種の検討がなされている。

電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネート等の有機系極性溶媒に過塩素酸リチウム或いは4級アンモニウム塩等の電解質を溶解させた有機系電解液を使用するものと、硫酸水溶液あるいは水酸化カリウム水溶液のような水溶液系電解液を使用するものの大きく分けて2種類が存在する。

水溶液系電解液を使用した場合にはキャパシタの容量は有機溶媒系電解液を使用した場合の約1.3倍から2倍に上げることができ、さらに内部抵抗を1/5から1/10に下げることができる。

水溶液系電解液を使用した場合に内部抵抗を下げることができる理由は、水溶液系電解液の電気抵抗が低いことに起因しているが、水溶液系の電解液を使用する場合には、電圧を1V余りまでにしか上げることができないため体積当たりの蓄電エネルギー量は少ないという短所も併せ持っている。

一方、有機系溶媒の電解液を使用した場合には、電気二重層キャパシタの電圧を最高3V以上まで上げることができることから、キ

ヤパシタの体積当たりの蓄電エネルギー量（蓄電エネルギー量 = $1/2 C V^2$ で与えられる。C：キャパシタ容量、V：電圧）を上げることが可能であるため、容積当たりのエネルギーの高密度化という観点からは、有機溶媒系の方が有利である。

これらの電気二重層キャパシタの電極材料としては、比表面積の大きな活性炭や活性炭素繊維が最適と考えられ、各方面で炭素材の最適化の研究が盛んである。

電気二重層キャパシタの電極材は、通常、ヤシ殻、石炭やフェノール樹脂等の難黒鉛系炭素材（いわゆるハードカーボン）を原料として、通常、水蒸気や二酸化炭素等によるガス賦活により得られる高比表面積の活性炭を用い製造されている。

このような活性炭を電極材として用いた電気二重層キャパシタでは、炭素材と水蒸気や二酸化炭素の反応による脱炭素現象によって得られた細孔により、電気二重層が形成される界面を増加させて、単位重量当たりの充放電容量を向上させることができる。

しかし、一般的に、単位重量当たりの放電容量が大きな電気二重層キャパシタ用電極を得るためには、B E T 方式で $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積の活性炭が必要とされ、この場合、賦活収率が 20 w t % 以下にも低下するような賦活処理が必要となり、得られる活性炭の製造コストをアップさせるだけでなく、活性炭そのものの嵩密度も低く電極材としての嵩密度を高くできない等問題点も有している。

しかし、本発明者の測定によると、これら難黒鉛系炭素材を原料とし、かつ B E T 比表面積が $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭を用いた電極

材の有機溶媒系での放電容量は、30 F/g 程度であり、この値は、上記比表面積から期待される値には達していない。

これは、BET方式で示される比表面積がすべて電気二重層の形成に利用されているわけではないことを示しているものと考えられる。

ところで、活性炭の製造において、比表面積を大きくするために炭素繊維をアルカリ金属化合物共存下で賦活する方法（以下アルカリ賦活という）が提案されている（特開平1-139865号公報参照）。

また、この技術をピッチなどの易黒鉛系炭素材、特にメソフェーズピッチを炭化して得た炭素材に使用する試みがなされている。例えば、特開平5-247731号公報では、メソフェーズを50%以上含むピッチ（以下メソフェーズピッチと総称することがある）を紡糸して得たピッチ繊維を不融化・炭化し、得られた炭素繊維（以下メソフェーズピッチ系炭素繊維と総称することがある）をアルカリ賦活する、高比表面積（特に2000 m²/g 以上）の活性炭素繊維の製造が開示されている。

さらに、近年では、易黒鉛系炭素材をアルカリ賦活して得た活性炭素繊維を、電気二重層キャパシタ用の電極材として用いることが試みられている。例えば、特開平5-258996号公報には、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルカリ賦活して得た、比表面積3000 m²/g 以上の活性炭素繊維を、水または酸類で脱灰した後、繊維の形状が残らない程度に粉碎、成形してなる電気二重層コンデンサー用電極が提案されている。

しかしながら、アルカリ賦活によりメソフェーズピッチ系炭素繊維を製造した場合でも、大比表面積とすることにより賦活収率が低くなり、電気二重層キャパシタの電極材として用いた場合に嵩密度が低く、単位体積当たりの充放電容量が低くなるという問題があった。

そこで、本発明者等は、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルカリ賦活して得られる比表面積 500 ~ 2000 m² / g の活性炭素繊維を電極材として用いた電気二重層キャパシタ（特開平 10-121336 号公報参照）、および特定の方法で得られたメソフェーズピッチ系炭素繊維を粉碎した後にアルカリ賦活して得られ、かつ特定の細孔分布を有する活性炭素繊維を電極材として用いた電気二重層キャパシタ（特開平 11-222732 号参照）を提案している。

このような活性炭素繊維は、電極材として用いた場合に、従来の活性炭素繊維と比較して、比表面積が小さくても高い充放電特性を得られるため、単位体積当たりの充放電容量も向上させ得るという利点がある。しかしながら、これら活性炭素繊維を用いた電極を備えた電気二重層キャパシタにあっても、さらなる充放電特性の改善、特に単位重量および単位体積当たりの充放電容量の向上が望まれているのが現状である。

（発明の目的）

本発明は、このような従来技術に伴う問題点を解決すべく成されたものであり、電極材として用いた場合に、低比表面積であるために高い嵩密度を実現できるだけでなく、優れた充放電特性を示し、

特に大きな単位重量および単位体積当たりの充放電容量が実現できる活性炭素繊維の製造方法、その活性炭素繊維およびその活性炭素繊維を用いた電極を備える電気二重層キャパシタを提供することを目的としている。

(発明の概要)

本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法は、

- (I) メソフェーズピッチ系不融化繊維を600℃以上900℃以下の温度で炭化し、
- (II) 得られた炭素繊維をアルカリ賦活処理し、次いで
- (III) 得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を電解液に浸漬し、該活性炭素繊維に定電流密度で2.5Vを超えるまで徐々に増加する電圧を印加することにより、活性炭素繊維表面と電解液との界面に電気二重層を形成させて充電した後、定電流密度で放電させる充放電処理を施すことを特徴としている。

本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法では、前記工程(II)で得られた活性炭素繊維が、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $50\text{ m}^2/\text{g}$ から $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有することが望ましい。また、前記工程(II)で得られた活性炭素繊維は、窒素吸着等温線のt-プロットから算出した平均細孔半径が 0.2 nm 以上 1 nm 以下、特に 0.6 nm 以上 1 nm 以下であることが好ましい。

さらに、本発明に係る活性炭素繊維の製造方法では、前記工程(I)

II)において、前記充電が、電解液中、3.5Vまで徐々に増加する電圧を印加して行われることが好ましい。

本発明に係る電気二重層キャパシタの電極用活性炭素繊維は、上記製造方法で得られることを特徴としている。

本発明に係る活性炭素繊維は、BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、窒素吸着等温線のt-プロットから算出した平均細孔半径が 0.2 nm 以上 1 nm 以下、特に 0.6 nm 以上 1 nm 以下であることが好ましい。

また、BET比表面積と平均細孔半径は、上記工程(III)の前後で有意に変化しないことが望ましい。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記メソフェーズピッチ系活性炭素繊維を含む電極を備えていることを特徴としている。

(図面の簡単な説明)

添付図1Aは、本発明に係る電気二重層キャパシタの好適な一様を示す模式的斜視図である。

添付図1Bは、図1Aに示す電気二重層キャパシタの平面図である。

添付図1Cは、図1BのC-C線矢視断面図である。

(発明の具体的説明)

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法では、
(i) メソフェーズピッチ系不融化繊維を特定の温度で炭化してメソフェーズピッチ系炭素繊維を製造する炭化工程、
(ii) 得られた炭素繊維をアルカリ賦活処理してメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を製造する賦活工程、および
(iii) 得られた活性炭素繊維に、特定の充放電処理を施す、充放電処理工程を含んでいる。

以下、各工程毎に、本発明の製造方法を詳細に説明する。

炭化工程(I)

本発明の工程(I)で原料として用いられるメソフェーズピッチ系不融化繊維は、メソフェーズピッチを紡糸し、次いで不融化して製造することができる。

1) 原料ピッチ

このようなメソフェーズピッチは、紡糸が可能ならば石油系、石炭系等の何れのメソフェーズピッチであってもよく特に限定されるものではないが、特に光学的異方性相を 50% 以上含有することが好ましい。

メソフェーズピッチは、理由は明らかではないが、後述のようなメソフェーズピッチ系炭素繊維とし、次いでアルカリ賦活することで電気二重層キャパシタ用電極材に適した細孔構造を持つ活性炭素繊維が得られる。

2) 紡糸法

メソフェーズピッチの紡糸方法は、従来の何れの紡糸方法であってもよい。このような紡糸方法としては、例えば溶融紡糸、遠心紡

糸または渦流紡糸等を例示でき、特にメルトブロー紡糸法が好ましい。

メソフェーズピッチ系炭素纖維において、纖維内部における黒鉛層面の配向が重要であり、この配向の程度は紡糸時のピッチ粘度、紡糸速度、冷却速度、ノズル構造等の紡糸工程においてほぼ制御される。

また、アルカリ賦活において、アルカリ金属化合物が黒鉛層間を押し広げて進入することが重量な要因と考えられ、よりスムーズに賦活を促進するためには、アルカリ金属化合物が進入し易い黒鉛層端面が纖維表面に存在する構造が好適である。

更に、黒鉛層面の配向構造は賦活収率にも影響を与えると推測される。

これらに加え、紡糸装置の建設費や運転費等製造コスト面及び糸径の制御等の品質面も勘案し、総合的にメルトブロー防止法が好ましいと言える。

さらに、このメルトブロー紡糸法は、特にマット、フェルト状の炭素纖維集合体を製造するのに適している。

3) 不融化

ピッチは熱可塑性有機化合物であり、纖維形態を保持したまま熱（炭化）処理するためには、紡糸の後、不融化処理が必要である。

この不融化は常法により液相又は気相で連続的に不融化処理することが可能であるが、通常には、空気、酸素、NO₂等の酸化性雰囲気中で行なう。

例えば、空气中での不融化においては、平均昇温速度1～15℃

／分、好ましくは3～12℃／分で、処理温度範囲が100～350℃、好ましくは150～300℃程度で行なわれる。

不融化工程を経ない、即ち、紡糸したままのピッチ繊維を用いてアルカリ金属化合物と均一混合して熱処理すると、加熱工程においてピッチ繊維が再溶融するため紡糸工程において形成された黒鉛層面の配向を乱すばかりでなく、極端な場合は繊維形状を無くしてしまうので好ましくない。

このようにして得られるメソフェーズピッチ系不融化繊維を炭化する本発明の炭化工程(I)は、後述のアルカリ賦活工程(II)および充放電処理工程(III)によって、電気二重層キャパシタの電極材として好適な性状の活性炭素繊維を製造し得る炭素繊維を提供できる限りその条件を特に限定されない。したがって、ピッチ繊維の炭化は、通常の条件、例えば、窒素等の不活性ガス中、350℃以上2000℃以下の温度で行なってもよいが、上述の観点から、不活性ガス中、600℃以上900℃以下、特に650℃以上800℃以下の温度で炭化することが好ましい。

上記炭化温度範囲外の温度で炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維では、後述のアルカリ賦活工程(II)で得られるメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の小さな細孔の存在比率が低くなる傾向がある。このような活性炭素繊維では、後述するように、次の充放電工程(II I)によって十分な充放電容量増加効果を得ることができないことがある。

より具体的には、上記炭化温度範囲以外の温度で炭化した活性炭素繊維を電気二重層キャパシタの電極に用い、充電電圧を3.5V

まで増加させて充放電工程 (III)を行っても、電圧を2.5Vまで増加させて定電流密度で充電した場合の単位重量当たりの充放電容量を、比表面積30～1000m²/gの場合で10%以上、比表面積が1000m²/gを超え1200m²/gの場合で3%以上増加させるような十分な充放電容量増加効果を得ることが困難となる。

さらに、炭化温度が900℃を超えると、炭素繊維の黒鉛構造が必要以上に発達し、賦活速度が極端に遅くなり反応に長時間を要すればかりか、炭化コストが増加する面からも好ましくない。

また、炭化温度が600℃未満では、賦活の進行速度は速いが充放電処理工程(III)による充放電容量の向上が殆ど認められず、充放電容量を高くするためには比表面積を大きくする必要があり、賦活収率が低下してコストが増加するので好ましくない。

さらに、賦活収率の低下に伴い嵩密度も低下し、体積当たりの充放電容量も小さくなる。

このようにして得られたメソフェーズピッチ系炭素繊維は、マット、フェルト状のままでも、後述の賦活工程(II)および充放電工程(III)によって電極材に好適な活性炭素繊維とすることができる。

4) ミルド化

また、賦活工程(II)における、アルカリ金属化合物(賦活助剤)との均一混合、賦活反応後の比表面積の均一性および活性炭素繊維の嵩密度を向上させるために、賦活工程(II)前に粉碎(ミルド化)することも可能である。

この場合、粒径としては、レーザー回折方法による平均粒径で表示すると、5μm以上50μm以下が好ましく、更に好ましくは1

0 μ m 以上 30 μ m 以下である。

平均粒径が 50 μ m を超えると粒子の内部まで賦活反応が進行しにくく、且つ電極材の嵩密度が大きくならない傾向がある。また、平均粒径が 5 μ m 未満で小さすぎると、賦活反応の制御が難しく、かつ賦活後の洗浄処理等が困難となる傾向がある。

ミルド化の方法としては、ピクトリーミル等の高速回転ミル、ジエットミル等を用いることが有効である。ミルド化には、ヘンシェルミキサーやボールミル、擂潰等による方法もあるが、これらの方によると纖維の直径方向への加圧力が働き、纖維軸方向への縦割れの発生が多くなり、賦活の効率及び均一性を低下させるので好ましくない。

また、ミルド化に長時間を要し適切なミルド化方法とは言い難い。

ミルド化を効率よく行うためには、例えばブレードを取り付けたローターを高速で回転することにより、纖維を寸断する方法が適切である。

纖維長は、ローターの回転数、ブレードの角度等を調製することによりコントロールすることが可能である。

本発明の賦活工程 (II) では、このようにして得られたメソフェーズピッチ系炭素纖維をアルカリ賦活している。

賦活工程 (II)

本発明における賦活工程 (II) で用いられるアルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カリウム、硫酸カリウムおよび塩化カリウム等を例示でき、なかでも水酸化カリウムが特に好ましい。

このようなアルカリ金属化合物は、炭素繊維に対する重量比で0.5倍～5倍、好ましくは1倍以上4倍以下の量で用いることが望ましい。

アルカリ金属化合物の比率が0.5倍未満では細孔形成の効率が低下する傾向があり、一方、5倍を超えて添加すると、後処理工程のコスト増となり、また装置の保守性及び安全性の面からも好ましくない。

賦活工程(II)は、具体的には、このような重量比の炭素繊維とアルカリ金属化合物を均一に混合した後、窒素等の不活性ガス中、500℃以上900℃以下、好ましくは600℃以上800℃以下の温度で行うことができる。

賦活温度が、500℃未満では反応が進み難くなり、900℃を超えると金属カリウムの析出や装置の腐食の観点から好ましくない。

なお、賦活反応終了後に二酸化炭素を含有する不活性ガス雰囲気中、賦活反応温度以下の温度で処理すること等によって、賦活後に存在するアルカリ金属に起因する危険性を低減させることができる。

このようにして得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維は、賦活後、反応物を常温に冷却した後、水洗等で未反応のアルカリ金属化合物を除去して充放電工程(III)に使用されるが、特定の表面構造、例えば比表面積および細孔分布を有している。

1) 活性炭素繊維の比表面積

本発明の賦活工程(II)で得られる活性炭素繊維は、30m²/g以上1200m²/g以下、好ましくは30m²/g以上1000m²/g以下、特に50m²/g以上850m²/g以下の比表面積を有す

ることが望ましい。

すなわち、本発明者等の観察によれば、低比表面積の活性炭素繊維ほど、後述の充放電工程(III)により高い充放電容量の増加率を示す(本明細書の実施例における充放電処理工程後の充放電容量参照)。

但し、一義的ではないにせよ、充放電容量の絶対値は比表面積と相関がある。したがって、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、充放電工程(III)で充放電容量が充分増加してもその値が 20 F/g 以下と小さくなるので好ましくない。

一方比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、充放電処理工程(II)での充放電容量増加効果が低くなり、さらに $1200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、充放電容量が比表面積から期待できるほど増加しなくなる。より具体的には、このような活性炭素繊維を電気二重層キャパシタの電極に用い、充電電圧を 3.5 V として充放電処理工程(III)を行っても、電圧を 2.5 V まで徐々に増加させて定電流密度で充電した場合の単位重量当たりの放電容量を、比表面積 $30\sim1000\text{ m}^2/\text{g}$ の場合で 10% 以上、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超える $2000\text{ m}^2/\text{g}$ の場合で 3% 以上増加させるような十分な充放電容量増加効果を得ることが困難となる。

また、比表面積が $1200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、賦活に時間がかかるばかりでなく、賦活収率が低下するため、所望の単位体積当たりの充放電容量を達成し難くなる傾向がある。

なお、本明細書において、比表面積とは、窒素吸着によるBET法により測定し、測定精度を考慮して有効数字三桁(但し百未満は

少数点以下を四捨五入)で表示した値である。

2) 活性炭素繊維の細孔分布

本発明の賦活工程(II)で得られる活性炭素繊維は、その平均細孔半径が0.2nm以上1nm以下、好ましくは0.6nm以上1nm以下であることが望ましい。

平均細孔半径が1nmを超えると、後述する充放電処理工程(II I)による充放電容量増加効果が低くなりすぎる傾向がある。

一方、平均細孔半径が0.2nm未満では、充放電処理工程(II I)での充放電容量増加効果は大きいものの、比表面積が極端に低いために最終製品である活性炭素繊維の充放電容量の絶対値が低くなり好ましくない。

なお、本発明において、平均細孔半径は、BET比表面積の測定で使用する窒素吸着法の結果から、液体窒素温度での窒素吸着等温線のt-プロットから算出した値である。

本発明では、このような賦活工程(II)で得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維に、充放電処理工程(III)で、特定の充放電処理を施している。

充放電処理工程(III)

本発明における充放電処理工程(III)では、賦活工程(II)で得られた活性炭素繊維を電解液に浸漬し、該活性炭素繊維に定電流密度で2.5Vを超えるまで徐々に増加する電圧を印加することにより、活性炭素繊維表面と電解液との界面に電気二重層を形成させて充電した後、定電流密度で放電させる充放電処理が行われる。

この充放電処理工程(III)では、活性炭素繊維は、そのまま電極と

して電気二重層を形成させても、後述するようにバインダーと混合し成形した成形体（電極）として用いてもよい。

また、このような充放電処理工程（III）で用いられる電解液は、従来公知の何れの電解液を用いてもよいが、高い電圧を印加するという観点から、特に後述する有機非水系電解液が好ましい。

このような有機非水系電解液に用いる有機溶媒は、特に限定されず、例えば後述する有機溶媒の何れを用いてもよいが、特にエチレンカーボネート、 γ -アブチルラクトン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、3-メチルスルホラン、プロピレンカーボネートなどの有機極性溶媒が好ましい。

また、このような電解液に用いる電解質は、特に限定されず、例えば後述の塩類の何れを使用してもよいが、Et₄N⁺B₄F₉⁻およびLiClO₄がその好適な例として挙げられる。

また、プロピレンカーボネートなどの有機非水系極性溶媒を用いた場合には、電解質の濃度は0.5M/L～3M/L、特に1M/L～2M/Lの範囲であることが望ましい。

充放電処理において、活性炭素纖維に印加する電圧は、電圧を印加しない状態から、2.5Vを超えるまで、好ましくは2.5Vを超え4.0V以下の範囲の電圧まで、特に好ましくは3.5Vまで徐々に増加させる。

電圧を増加させる割合は、活性炭素纖維を含む電極に流れる電流密度が一定になるように設定される。この際の電流密度は、0.1～100mA/cm²、好ましくは1～100mA/cm²であることが望ましい。

本発明における充放電処理工程(III)は、例えば添付図1A～Cに示される電気二重層キャパシタ(後述する)を利用して行うことができる。

即ち、このような添付図1A～Cに図示される電気二重層キャパシタ1を用いた充放電処理工程(III)では、賦活処理工程(II)で得られたメソフェーズピッチ系活性炭素纖維をそのまま、あるいはバインダーと混合してシート状などに成形して電極5, 6とし、充放電を行うことで該活性炭素纖維に充放電処理を施す。

この充放電処理において、充電は、両電極5, 6間の電位差を、0Vの状態から、2.5Vを超えて、特に好ましくは3.5Vとなるまで、定電流密度となるように徐々に上昇させ、電圧が所定の値となった後は状態が安定するまでその電圧を維持して行う。次いで、放電は、定電流密度となるように両電極間の電位差の降下速度を制御して行う。

以上説明した本発明における充放電処理工程(III)によれば、この処理を施さない同様の比表面積を有する活性炭素纖維と比較して、単位体積当たりの充放電容量が著しく増加する。

より具体的には、賦活工程(II)で得られた活性炭素纖維を電気二重層キャパシタの電極として用い、例えば充電電圧を3.5Vまで増加させて充放電工程(III)を行うことにより、電圧を2.5Vまで増加させて定電流密度で充電し、かつ低電流密度で放電した場合(例えば、充放電時の電流密度: 100 mA/cm^2)の単位重量当たりの放電容量を、比表面積 $30 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の場合で10%以上、比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ の場合で

3 %以上増加させることができる。

なお、活性炭素繊維の単位重量当たりの放電容量は、例えば添付図1A～Cに示される電気二重層キャパシタを利用して、電解液として、上記充放電処理で例示した電解液を用いて測定できる。

即ち、添付図1A～Cに図示される電気二重層キャパシタ1の電極5, 6として、充放電容量を測定しようとする活性炭素繊維をそのまま、あるいはバインダーと混合してシート状などに成形して用いる。そして、両電極5, 6間の電位差を、0Vの状態から、2.5Vとなるまで、定電流密度となるように徐々に上昇させ、電圧が所定の値となった後は状態が安定するまでその電圧を維持して充電を行う。次いで、定電流密度となるように両電極間の電位差の降下速度を制御して放電させる。

電極5, 6の放電容量は、このような充放電によって求められた放電曲線（放電時間に対する両電極間の電位差を示す曲線）の傾きから算出される。また、単位重量当たりの放電容量（F/g）は、算出された値と、両電極5, 6として用いた活性炭素繊維の合計重量とから求めることができる。

ところで、従来より、メソフェーズピッチ系活性炭素繊維において、単位重量当たりの充放電容量は、比表面積および細孔分布に大いに関係すると考えられていた。

そして、電解液が浸透するための或る特定の大きさの細孔が多く分布（通常は平均細孔半径1nm以上）する大比表面積（通常2000m²/g以上）の活性炭素繊維が、電気二重層キャパシタの電極材料として望ましいとされていた。

しかしながら、本発明者等の研究によれば、賦活工程(II)で得られたメソフェーズピッチ系活性炭素繊維では、B E T方式による比表面積が小さく ($1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)、かつ従来電気二重層の形成には適さないとされている小さな細孔が多く窒素吸着等温線の t -プロットから算出した平均細孔半径が低い (平均細孔半径: 0.2 nm 以上 1 nm 以下) 場合の方が、充放電処理工程(III)による充放電容量増加効果が顕著であることが判った。そして、一旦充放電処理工程(III)に賦された活性炭素繊維は、再度充放電処理工程(III)に付しても初回程は大きな増加効果を得られないが、その後も通常の充放電条件においてほぼ一定の高い充放電容量を維持できる。しかし、活性炭素繊維は、充放電処理工程(III)後においても、上述の方法で測定される比表面積および平均細孔半径に有意な変動はない。

この現象については現在明確な原因を特定できないが、上記充放電処理工程(III)における 2.5 V を超えるの高電圧での充放電処理により、元来は電気二重層の形成に關係しなかった小さな半径の細孔の構造および/または内表面性状に、平均細孔半径および比表面積に有意な影響を及ぼさない何らかの変化が生じ、これら小さな細孔が、大きな細孔半径の細孔とともに充放電容量に寄与するようになり、充放電容量が大きく向上すると考えられる。

本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維は、以上説明した本発明の製造方法で製造することができる。

本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維は、窒素吸着等温線の t -プロットから算出した平均細孔半径が 0.2 nm 以上 1

nm 以下、好ましくは0.6 nm 以上1.0 nm 以下であることが望ましい。

平均細孔半径が0.2 nm 未満では、高電圧でのキャパシタ容量の増加が大きいものの、比表面積が極端に低くなるためにキャパシタ容量の絶対値が低く好ましくない。また、本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の平均細孔半径の上限は、1 nm を超える活性炭素繊維が充放電処理工程(III)での充放電容量増加効果が得難いという理由により決定される。

また、本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維は、電気二重層を形成させた場合の単位重量当たりの放電容量が、20~45 F/g 、特に30~45 F/g であることが望ましい。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、以上説明したメソフェーズピッチ系活性炭素繊維を含む電極を備えている。

本発明において、電極を作製する方法は特に限定されず、従来知られている電極の製造手法をそのまま使用することができる。

例えば、本発明に係る電極は、メソフェーズピッチ系活性炭素繊維に、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のバインダーを添加して混合し、得られた混合物を加圧ロール成型してシート化或いは板状に成型して製造することが可能である。

このような電極を製造する際に、導電材料として黒鉛粉や、アセチレンブラック等のカーボンブラックなどを添加することもできる。また、マット、フェルト状のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維に、集電性を向上させるためにアルミニウム等の導電材を蒸着し電極と

することも可能である。さらに、活性炭素繊維をペーパー化した後電極とすることもできる。

このようにして作製された電極は所望の大きさ、形状に切断し、セパレーターを両極の間に介在させ、容器に挿入後電解液を注入し、封口板、ガスケットを用いて封口をかしめて単極セルとすることができる。

このような電気二重層キャパシタの電解液としては、高電圧を適用できる有機溶媒系が好ましい。

有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、一種または二種以上の混合溶媒として用いることもできる。

また、このような溶媒に溶解される電解質としては、金属の陽イオン；アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオンおよびテトラエチルアンモニウムイオンなどの4級アンモニウムカチオン；およびカルボニウムカチオン等の陽イオンと適当な陰イオンとの塩を挙げることができる。

このような陰イオンとしては、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等が挙げられる。

具体的な電解質としては、例えば LiClO_4 、 $\text{BuN}\cdot\text{ClO}_4$ 、 NaBF_4 、 EtN_4BF_4 （式中 Et はエチレンである）等が挙げられる。

有機非水系極性溶媒の場合の電解質の濃度は0.5M/L～3M/Lにするのが良い。特に好ましくは1M/L～2M/Lの範囲である。

ここで、本発明が適用された典型的な電気二重層キャパシタの構造に付き、説明する。

添付図1A～1Cは、本発明に係る電気二重層キャパシタの一様式を示す図である。図示されるように、この電気二重層キャパシタ1は、2枚の加圧板3, 4と、この間に設けられる一対の電極5, 6とを備えている。

電極5, 6は、加圧板側において、それぞれアルミメッシュ7, 8が接合されており、このアルミメッシュには、アルミワイア9, 10の一端が溶接されている。また、電極5, 6の間には、セパレータ11が設けられている。

加圧板3, 4は、各々、両側縁部から外側に突出する4個の固定用凸部12, 12...を有している。そして、電極シートおよびセパレータは、この凸部12に巻回されたテトロン製バンド13, 13...によって、加圧板間に固定されて、電解液に浸漬される。

(発明の効果)

以上説明した本発明に係るメソフェーズピッチ系活性炭素繊維の製造方法およびメソフェーズピッチ系活性炭素繊維によれば、電極材として用いた場合に、低比表面積であるために高い嵩密度を実現できるだけでなく、優れた充放電特性を示し、特に大きな単位重量および単位体積当たりの充放電容量が実現できる活性炭素繊維の製

造方法、その活性炭素纖維およびその活性炭素纖維を用いた電気二重層キャパシタ用電極を提供することが可能である。

(実施例)

以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

(実施例 1)

石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点 285℃のメソフェーズピッチを幅 2 mm のスリット中に直径 0.2 mm の糸孔孔を一列に 1,000 個有する口金を用いてメトロプロー糸しひッヂ纖維を製造した。この紡出されたピッチ纖維を捕集部分が 35 メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。

得られたピッチ纖維のマット状物を空气中で平均昇温速度 4℃/分で不融化処理を行い不融化纖維を得た。該不融化纖維を、窒素ガス中で 650℃で炭化処理を行った後、高速回転ミルで平均粒径 2.5 μm になるように粉碎（ミルド化）を行った。

この炭素纖維ミルドに重量比で 2 倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し 700℃で 2 時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗し、BET 比表面積が 850 m²/g の活性炭素纖維を製造した。

得られた活性炭素纖維の収率は、77 wt % と高いものであった。

また、活性炭素纖維の平均細孔半径は 0.82 nm であった。

得られた活性炭素纖維の特性を表1に示す。

また、得られた活性炭素纖維80重量部と、導電性材料としてのカーボンブラック15重量部と、バインダーとしてのPTFE5重量部を混合し、得られた混合物を圧延成形してシート状とし（厚さ：70～100μm、電極面積2.5cm²）、得られたシート状成形体をアルミニウムメッシュ上に圧着して電極とした。得られた電極を、図1A～Cに示すように正・負極5, 6とし、これら電極間のセパレータとして濾紙を用い、かつ電解質として1Mの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを電解液に用いて電気二重層キャパシタを試作した。

この電気二重層キャパシタを用い、両電極5, 6間の電位差を、0Vの状態から、2.5Vとなるまでおよび3.5Vとなるまで、各々電流密度100mA/cm²となるように徐々に上昇させ、電圧が所定の値となった後に、同電流密度で放電させて、各々の印加電圧について、単位重量当たりの放電容量（F/g）を求めた。

また、同様にして用意した電気二重層キャパシタを用い、両電極5, 6間の電位差を、0Vの状態から、3.5Vとなるまで、電流密度100mA/cm²となるように徐々に上昇させ、電圧が所定の値となった後に、同電流密度で放電させて充放電処理を行った後、上述と同様の方法で印加電圧2.5Vにおける単位重量当たりの放電容量（F/g）を求めた。

得られた結果を表1に示す。

表1に示すように、印加電圧2.5Vで充電した場合の放電容量は26.3F/g、印加電圧3.5Vで充電した場合の放電容量は

36.5 F/g であった。一方、印加電圧 3.5 V で充放電処理した後における印加電圧 2.5 V で充電した場合の放電容量は、36.3 F/g を示し、充放電処理後のはうが 38.0 % も大きな値を示した。

(比較例 1)

ピッチ原料として、石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラ軟化点 270 °C の光学的等方性ピッチを用いた以外実施例 1 と同様にして行い、比表面積が 880 m²/g の活性炭素纖維を製造した。該活性炭素纖維を用い実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタを試作し、キャパシタ容量を測定した。

これらの結果を合わせて表 1 に示す。

表 1 に示すように、印加電圧 2.5 V で充電した場合の放電容量は実施例 1 と同等であったが、実施例 1 と異なり、印加電圧 3.5 V での充放電処理による放電容量の増加効果が全く見られなかった。

表 1

	実施例 1	比較例 1
炭素纖維 原料ピッチ 炭化温度 (°C)	メソフェース*ピッチ 650	等方性ピッチ 650
アルカリ賦活 賦活温度 (°C) 賦活時間 (Hr) KOH量 (対CF重量比)	700 2 2	700 2 2
活性炭素纖維特性 比表面積 (m ² /g) 平均細孔半径 (nm) 収率 (対CF) (wt%)	850 0.82 77	880 1.05 72
キャパシタ特性 2.5V充電での放電容量 (C _A) (F/g) 3.5V充電での放電容量 (C _B) (F/g) 3.5V充放電処理後の 2.5V充電での放電容量 (C _C) (F/g)	26.3 36.5 36.3	26.9 27.0 26.9
容量増加率 (%) (C _C - C _A) ÷ C _A × 100	38.0	0

(実施例 2、参考例 1)

実施例 1 で得られた不融化纖維を、窒素ガス中で炭化温度を表 2 に変えた以外実施例 1 と同様にして、4 種の活性炭素纖維を製造した。次いで該活性炭素纖維を用い実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタを試作し、キャパシタ容量を測定した。

これらの結果を合わせて表 2 に示す。

表2

炭素繊維 原料ピッチ 炭化温度 (°C)	実施例 2		参考例 1	
	メンフェーズピッチ			
	750	850	570	930
アルカリ賦活 賦活温度 (°C) 賦活時間 (Hr) KOH量 (対CF重量比)	700 2 2	700 2 2	700 2 2	700 2 2
活性炭素繊維特性 比表面積 (m ² /g) 平均細孔半径 (nm) 収率 (対CF) (wt%)	70 0. 9.5 80	35 0. 79 85	1050 1. 03 70	16 0. 82 85
キャパシタ特性 2.5V充電での放電容量 (C _A) (F/g) 3.5V充電での放電容量 (C _B) (F/g) 3.5V充放電処理後の 2.5V充電での放電容量 (C _C) (F/g)	5. 5 26. 2	4. 0 22. 4	29. 0 30. 0	1. 9 14. 2
容量増加率 (%) (C _C - C _A) ÷ C _A × 100	25. 9	21. 6	29. 6	13. 2
	371	440	2. 1	594

(実施例 3、比較例 2)

実施例 2 に記載の方法に従い炭化温度 750 °C で得られた炭素繊維を、アルカリ賦活の条件を表 3 のように変化させた以外実施例 1 と同様にして、比表面積が相違する 2 種の活性炭素繊維を製造した。次いで該活性炭素繊維を用い実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタを試作し、キャパシタ容量を測定した。

これらの結果を合わせて表 3 に示す。

表3

	実施例3	比較例2
炭素繊維 原料ピッチ 炭化温度 (℃)	メソフェーズピッチ 750	
アルカリ賦活 賦活温度 (℃) 賦活時間 (Hr) KOH量 (対CF重量比)	700 2 4	700 1 1
活性炭素繊維特性 比表面積 (m ² /g) 平均細孔半径 (nm) 収率 (対CF) (wt%)	400 0.83 73	20 0.78 88
キャパシタ特性 2.5V充電での放電容量(C _A) (F/g) 3.5V充電での放電容量(C _B) (F/g) 3.5V充放電処理後の 2.5V充電での放電容量(C _C) (F/g)	26.2 41.7 40.5	1.2 13.5 12.6
容量増加率 (%) (C _C - C _A) ÷ C _A × 100	54.9	950

請求の範囲

1. (I) メソフェーズピッチ系不融化纖維を 600℃以上 900℃以下の温度で炭化し、(II) 得られた炭素纖維をアルカリ賦活処理し、次いで(III) 得られたメソフェーズピッチ系活性炭素纖維を電解液に浸漬し、該活性炭素纖維に定電流密度で 2.5 V を超えるまで徐々に増加する電圧を印加することにより、活性炭素纖維表面と電解液との界面に電気二重層を形成させて充電した後、定電流密度で放電させる充放電処理を施すことを特徴とするメソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造方法。
2. 前記工程 (II) で得られた活性炭素纖維が、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の BET 比表面積を有する請求項 1 記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造方法。
3. 前記工程 (II) で得られた活性炭素纖維が、窒素吸着等温線の t -プロットから算出した平均細孔半径が 0.2 nm 以上 1 nm 以下であることを特徴とする請求項 2 記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造方法。
4. 前記工程 (III) において、前記充電が、電解液中、 3.5 V まで徐々に増加する電圧を印加して行われる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維の製造方法。

5. 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたことを特徴とする、電気二重層キャパシタの電極材用メソフェーズピッチ系活性炭素纖維。

6. B E T 比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項 5 記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維。

7. 窒素吸着等温線の t - プロットから算出した平均細孔半径が 0.2 nm 以上 1 nm 以下である請求項 5 または 6 記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維。

8. 前記工程 (III) の前後で平均細孔半径に有意な変化のない請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維。

9. 請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のメソフェーズピッチ系活性炭素纖維を含む電極を備えた電気二重層キャパシタ。

図 1 A

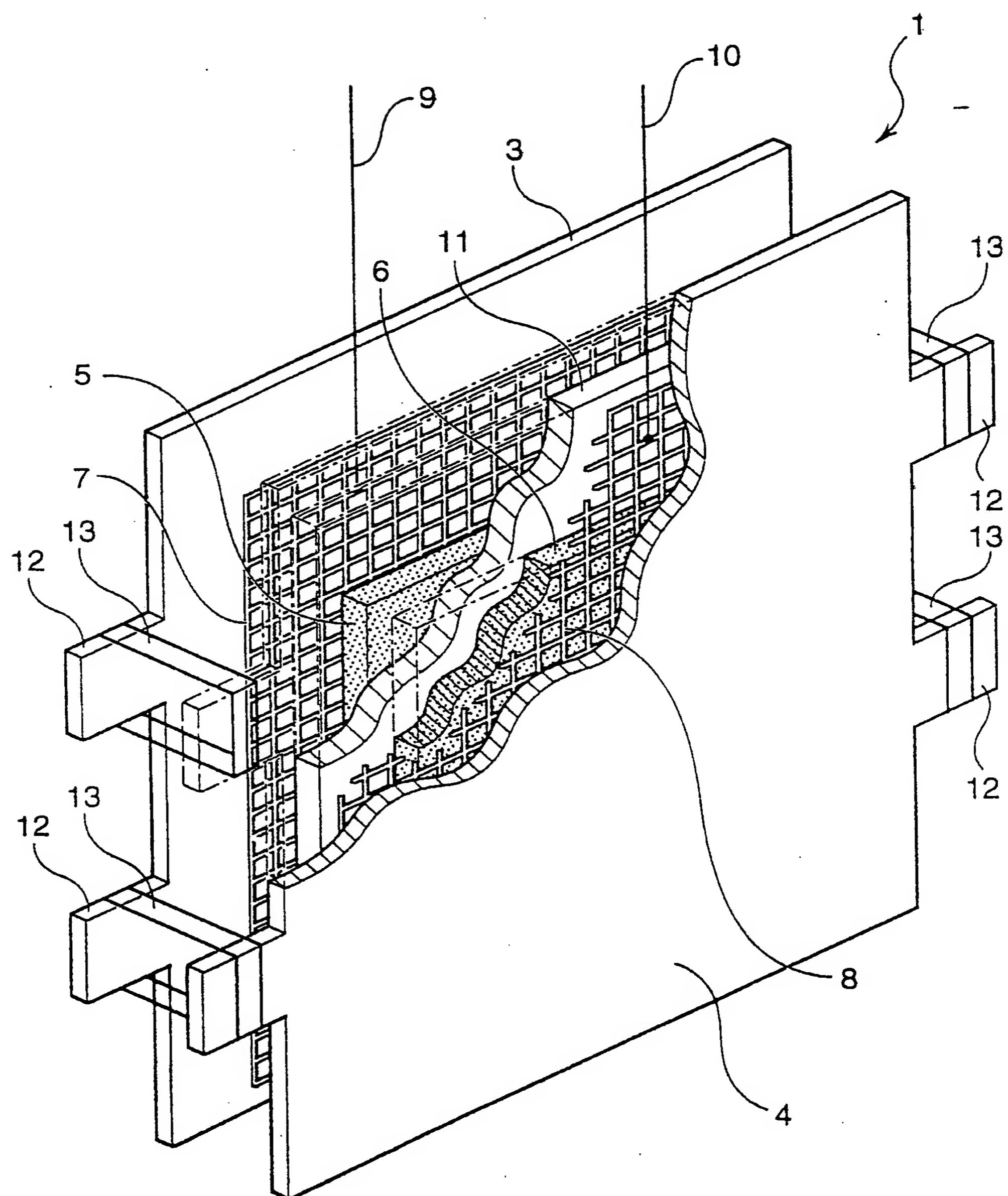


図 1 B

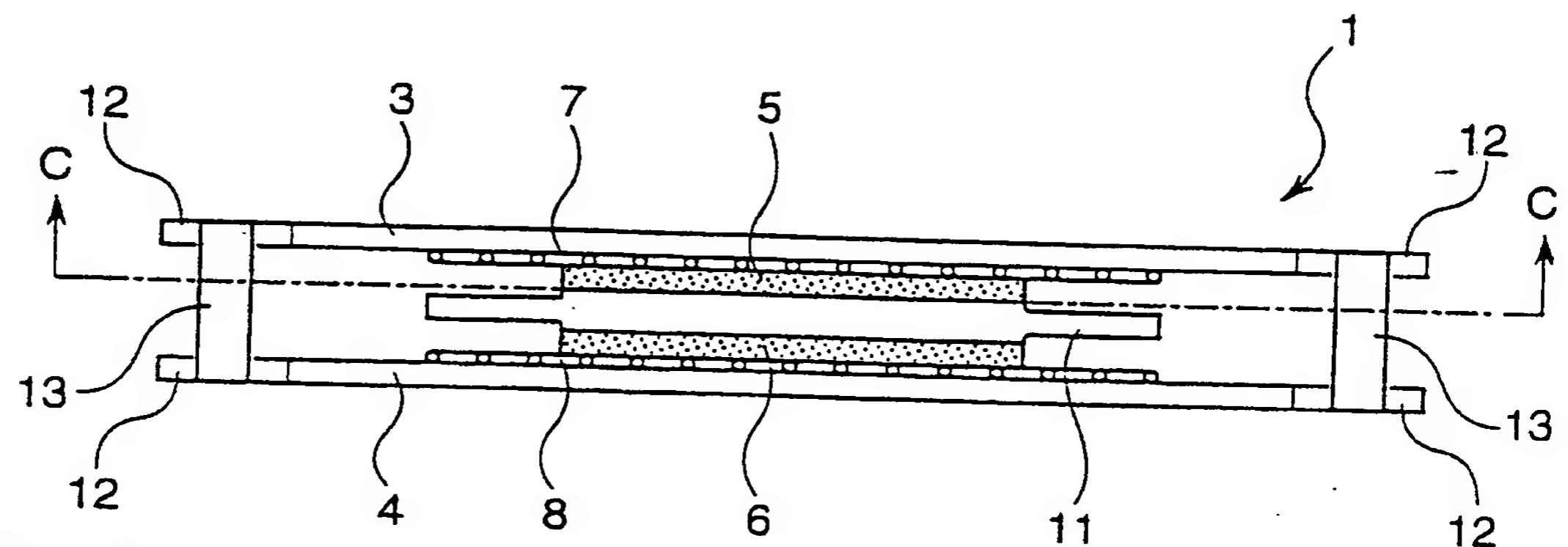
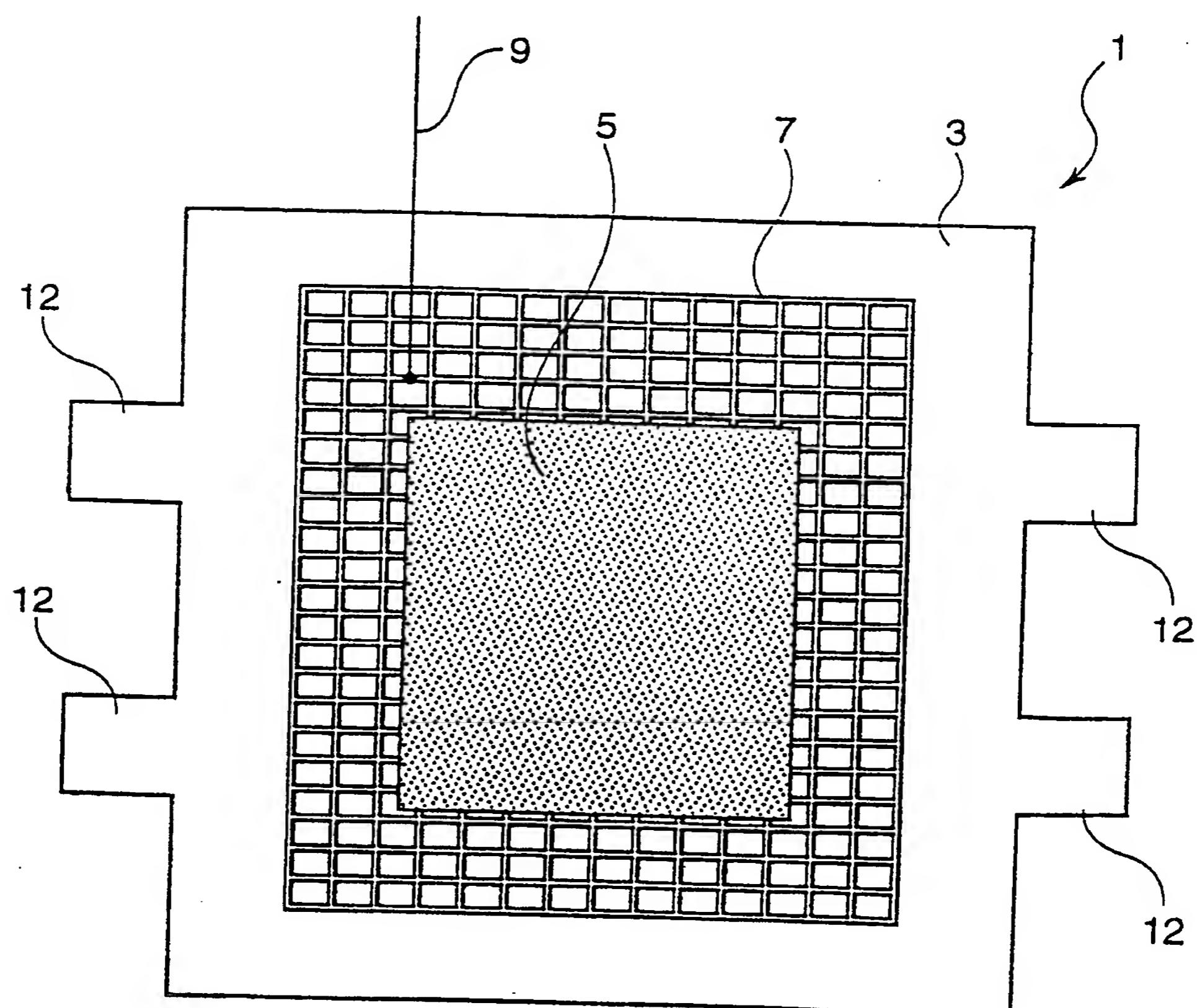


図 1 C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ D01F9/14, 512

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ D01F9/12-9/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-152311, A (Petoca K.K.), 09 June, 1998 (09.06.98), Full text (Family: none)	1-9
A	JP, 10-121336, A (Petoca K.K.), 12 May, 1998 (12.05.98), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP, 11-222732, A (Petoca K.K.), 17 August, 1999 (17.08.99), Full text (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 December, 1999 (14.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D01F9/14, 512

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D01F9/12-9/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-152311, A (株式会社ペトカ), 9. 6月. 1 998 (09. 06. 98), 全文献 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 10-121336, A (株式会社ペトカ), 12. 5月. 1998 (12. 05. 98), 全文献 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP, 11-222732, A (株式会社ペトカ), 17. 8月. 1999 (17. 08. 99), 全文献 (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠 博

4 S 8216

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3472